



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 44 39 149 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 1/02
C 08 J 3/11
C 08 J 3/05
D 01 F 13/02
// D 01 F 2/02

②1 Aktenzeichen: P 44 39 149.8
②2 Anmeldetag: 3. 11. 94
④3 Offenlegungstag: 9. 5. 96

DE 44 39 149 A 1

⑦1 Anmelder:
Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung-eV, 07407-Rudolstadt, DE

⑦4 Vertreter:
Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773
Hennef

⑦2 Erfinder:
Michels, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 07407
Rudolstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer homogenen Celluloselösung

⑤7 Verfahren zur Herstellung einer homogenen Celluloselösung, die N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt, b) die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abtrennt, und c) die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze mit einem Molverhältnis N-Methylmorpholin-N-oxid zu Wasser in dem Bereich von $1 : \leq 1,2$ bis $1 : \geq 0,8$ einträgt und bis zum vollständigen Lösen schert. Bei dem Verfahren wird die Entfernung beträchtlicher Wassermengen aus der zur Lösungsherstellung angesetzten Cellulosesuspension in wäßrigem NMMNO vermieden. Die beschleunigte und vereinfachte Auflösung der Cellulose erfolgt ohne wesentliche Intensivierung der physikalischen Lösungsbedingungen.

DE 44 39 149 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 96 602 019/125

8/29

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Celluloselösung die N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel enthält.

Das Lösen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid(NMMNO)-Monohydrat bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes von 72°C ist bekannt. Dieser Löseprozeß verläuft sehr langsam, da bedingt durch die Größe der Lösungsmittelmoleküle und die hohe Viskosität der Lösung die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Durch Feinstmahlung erhaltene hochaufgelöste Cellulose, hohe Lösetemperaturen und starke Scherfelder beschleunigen das Lösen der Cellulose. Trotz des damit verbundenen Energieverbrauchs bleibt die Lösungsgeschwindigkeit der so vorbereiteten Cellulose ungenügend.

Der Lösevorgang wird wesentlich verbessert, wenn die Cellulose in etwa 60%iger wäßriger NMMNO-Lösung dispergiert und das überschüssige Wasser oberhalb 85°C unter Vakuum und Rühren und gleichzeitigem Auflösen der Cellulose abdestilliert wird SU 994587).

Es ist weiter bekannt, die Cellulose bei 20 bis 70°C in eine wäßrige NMMNO-Lösung im Flottenverhältnis 1 : 40 bis 1 : 120 einzutragen, im Scherfeld zu homogenisieren und durch Abpressen oder Zentrifugieren das Flottenverhältnis auf 1 : 2,5 bis 1 : 7 zu reduzieren. Die erhaltene "feste" Suspension wird nach dem Trocknen einem Extruder mit Entgasungszone zugeführt und bei Temperaturen zwischen 75 und 120°C in eine homogene Lösung überführt (DD 2 26 573). Das Verfahren hat den Nachteil, daß es nur für Polymerlösungen mit einem Cellulosegehalt von mehr als 16 Masse-% geeignet ist, da Suspensionen mit einem Flottenverhältnis oberhalb 1 : 7 fließen und sich entmischen.

Es ist ferner bekannt, die Löslichkeit von Cellulose in wäßrigen NMMNO-Lösung durch eine hydrothermische Vorbehandlung zu erhöhen (DD 2 98 789).

Schließlich ist es bekannt, Lösungen von Cellulose in wasserhaltigen tertiären Aminoxiden in einer Stufe herzustellen, indem man eine Suspension von Cellulose in der wäßrigen Aminoxidlösung kontinuierlich einem Dünnschichtverdampfer zuführt und unter Vakuum und bei erhöhter Temperatur soviel Wasser verdampft, bis die Cellulose in Lösung geht (EP 356 419). Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß ein einmal ausgelegter Dünnschichtverdampfer in den Parametern wenig variabel ist und auf die unterschiedliche Reaktivität verschiedener Zellstoffprovenienzen nicht immer ausreichend reagieren kann. Weiterhin ist das Scherfeld eines solchen Verdampfers sehr gering und damit das Auftreten von Gelteilchen in der erhaltenen Lösung nicht auszuschließen. Diese Gelteilchen, die aus in NMMNO-Monohydrat hochgequollenen Cellulosepartikeln bestehen, können bei der Filtration der Lösung zu großen Problemen führen.

Aus allen genannten Verfahren ist abzuleiten, daß vertretbare Lösezeiten und ausreichende Homogenität der Celluloselösung nur erreicht werden können, wenn man die Cellulose in wäßrige, ca. 60%ige NMMNO-Lösungen einträgt und die Aufkonzentrierung der Lösungen auf Monohydrat (86,7 Masse-% NMMNO) aus dieser relativ hochviskosen Suspension/Lösung heraus durchführt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen, N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel enthaltenden Celluloselösung mit verbesserter Wirtschaftlichkeit zu schaffen. Insbesondere soll ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat geschaffen werden, bei dem die Entfernung beträchtlicher Wassermengen aus der zur Lösungsherstellung angesetzten Cellulosesuspension in wäßrigem NMMNO vermieden wird. Insbesondere soll die Auflösung der Cellulose in dem Lösungsmittel ohne wesentliche Intensivierung der physikalischen Lösungsbedingungen beschleunigt und vereinfacht werden. Schließlich soll ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Celluloselösung mit N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel geschaffen werden, bei dem der Löseprozeß einen verringerten Energieeinsatz erfordert. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt, b) die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abtrennt und c) die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze aus N-Methylmorpholin-N-oxid und Wasser mit einem Molverhältnis N-Methylmorpholin-N-oxid zu Wasser in dem Bereich von 1 : < 1,2 bis 1 : > 0,8 einträgt und bis zum vollständigen Lösen schert.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Auflösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wesentlich erleichtert wird, wenn die Cellulose erfindungsgemäß enzymatisch vorbehandelt ist. Die vorbehandelte Cellulose kann daher direkt in die Schmelze des NMMNO-Monohydrats, die geringe Überschüssmengen Wasser oder NMMNO enthalten kann, gelöst werden, ohne daß man den Umweg über eine wäßrige NMMNO-Lösung mit hohem Wasseranteil (z. B. 40% Wasser) nehmen muß. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist in der Stufe c) vergleichsweise wenig Wasser zu verdampfen. Hierdurch und durch die wesentliche Verkürzung der Lösungszeit für die Cellulose ergibt sich eine Verringerung der Energieverbrauchs und des apparativen Aufwands für die Lösungsstufe.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man in der Stufe c) ein durch Konzentrierung des bei der Verspinnung der Celluloselösung angefallenen Spinnbades erhaltenes Konzentrat ein. Die Konzentrierung des Spinnbades z. B. durch Eindampfung in einer Mehrstufen-Verdampferanlage unmittelbar bis zum Monohydrat oder noch weiter läßt sich wesentlich energiesparender und für das NMMNO schonender durchführen als wenn die Konzentrierung von z. B. 60 auf 87 Masse-% NMMNO in der Lösestufe aus der hochviskosen Cellulosesuspension bzw. -lösung erfolgt. Zweckmäßigerweise wird das Konzentrat auf wenigstens 86,7 Masse-% NMMNO, d. h. bis wenigstens zur Monohydratstufe konzentriert. Eine möglichst hohe Konzentrierung erscheint dann zweckmäßig, wenn die in Stufe b) abgetrennte Cellulose noch erheblich Feuchtigkeitsanteile enthält. In diesem Falle wird man die Cellulose in eine möglichst wasserarme

Schmelze eintragen deren Molverhältnis NMMNO : H₂O zweckmäßigerweise 1 : < 1 ist.

Zweckmäßigerweise führt man die Auflösung der Cellulose in der Stufe c) bei einer Temperatur in dem Bereich von 72 bis 95°C durch. Die am meisten bevorzugten Temperaturen liegen zwischen 80 und 90°C.

Vorzugsweise entgast man die Cellulosesuspension während des Lösevorgangs unter Vakuum. Die in Stufe c) gegebenenfalls abzuführenden geringen Wassermengen werden dadurch schnell und unter Schonung des Lösungsmittels entfernt.

Die Vorbehandlung wird vorzugsweise mit einem Cellulasegehalt in der Flotte in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durchgeführt. Die bevorzugte Vorbehandlungstemperatur liegt in dem Bereich von 30 bis 60°C. Im allgemeinen führt man die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1 : 3 bis 1 : 30 durch. Der pH-Wert liegt bevorzugt in dem Bereich von 4,5 bis 8. Die Abtrennung der enzymatisch vor behandelten Cellulose von der Flotte kann z. B. durch Abpressen oder Zentrifugieren erfolgen.

Um die Wirksamkeit der enzymatischen Vorbehandlung zu steigern, kann man die Cellulose vor der Vorbehandlung unter Scherung in Wasser aufschlagen. Die Cellulasen können bei dieser Vorstufe in der Flotte bereits enthalten sein, oder sie können erst nach dem Aufschlagen der Flotte zugesetzt werden. Durch die Vorstufe wird die enzymatische Aktivierung des Cellulose begünstigt und die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung verkürzt. Vorzugsweise liegt die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung in dem Bereich von 0,2 bis 3 Stunden, insbesondere in dem Bereich von 0,75 bis 2,0 Stunden. Als Enzym können im Handel erhältliche Cellulasen, z. B. Rucolase der Fa. Rudolph Chemie oder Roglyr 1538 der Fa. Rotta GmbH eingesetzt werden.

Zweckmäßigerweise führt man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach Ergänzung des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurück, wodurch die Kosten für das Enzym minimiert werden. Die weitgehend von der Flotte abgetrennte Cellulose wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Schmelze aus NMMNO und H₂O eingetragen. Die erhaltene homogene Lösung kann unmittelbar zum Verspinnen zu Fäden eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele und die Vergleichsbeispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 6

5 kg eines Fichtesulfitblattzellstoffes (α -Cellulosegehalt 96,5%, Cuoxam-DP 630 bzw. 431) werden in einem beheizbaren Turbolöser in Wasser im Flottenverhältnis 1 : 5 bis 1 : 20 aufgeschlagen, auf eine Temperatur zwischen 30 und 60°C erwärmt, unter Rühren mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf pH-Werte zwischen 4,5 und 8 eingestellt, mit 0,5 bis 3 Masse-% Enzym, bezogen auf f-Cellulose versetzt und während eines Zeitraums von 0,75 bis 2 Stunden behandelt. Die Behandlungsbedingungen für die einzelnen Beispiele sind in der Tabelle angegeben. Die enzymhaltige Flotte wird durch Zentrifugieren oder Abpressen von der Cellulose (Wassergehalt \leq 50%) weitgehend abgetrennt. Die Flotte findet nach Ergänzung der Wasser- und Enzymverluste erneuten Einsatz im Turbolöser.

Beisp.	DP vor	Enzym	% Enz.	FV	pH	°C	Min.	DP nach
1	632	Rucolase ¹	3	1:20	4,5	52	60	612
2	632	Roglyr 1538 ²	1	1: 5	5,0	55	45	609
3	632	SP 424 ³	3	1:10	5,0	30	120	605
4	430	SP 424	2	1:10	5,0	55	60	385
5	430	SP 640	0,5	1:15	8,0	60	90	402
6	430	SP 431	2,5	1:20	6,0	55	60	390

¹ Produkt der Firma Rudolph Chemie

² Produkt der Firma Rotta GmbH

³ Versuchsprodukte der Firma Novo Nordisk

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Abbau des Polymerisationsgrades unter den Bedingungen der enzymatischen Vorbehandlung vergleichsweise gering ist.

Beispiel 7

In einen Laborknetter mit Austragsschnecke werden bei 85°C 888 g NMMNO-Hydrat-Schmelze (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 0,9; Brechungsindex bei 50°C $n = 1,4788$) vorgelegt und 167 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Cellulose (Wassergehalt 40%) eingetragen. Nach 5 Minuten Rührung unter Vakuum von 20 mBar erhält man 1 kg einer homogenen, gelben und luftblasenfreien Polymerlösung aus 10% Cellulose und 90% NMMNO-Monohydrat mit einem Brechungsindex bei 50°C von 1,4810.

Die aus den Beispielen 2 bis 6 erhaltenen Cellulosen können auf analoge Art und Weise in ähnlich kurzen Zeiten in homogenen Polymerlösungen überführt werden.

Beispiel 8

40 g/min nach Beispiel 3 vor behandelte Cellulose (Wassergehalt 37,5%) werden über eine Waage kontinuierlich einem Doppelschneckenextruder (DSE, Schneckendurchmesser 25 mm) zugeführt. Über eine Förderpumpe dosiert man 219 g/min Aminoxidschmelze (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 0,9) in die erste Zone des DSE, der durchgängig auf 85°C beheizt ist. Nach dem Mischen beider Komponenten gelangt die Mischung in die Entgasungszone, wo sie unter Vakuum von 15 bis 20 mBar entgast wird und überschüssiges Wasser in einer Menge von 9 g/min entfernt wird. Bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 5 Minuten verlassen 250 g/min homogene Polymerlösung (Brechungsindex $n = 1,4794$ bei 50°C) kontinuierlich den DSE. Die Lösung besteht aus 10% Cellulose und 90% NMMNO-Hydrat (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 1,1).

Beispiel 9

Analog Beispiel 8 werden 48 g/min nach Beispiel 6 vorbehandelte Cellulose (Wassergehalt 37,5%) dem DSE zugeführt, mit 216 g/min Aminoxidschmelze (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 0,9) gemischt und unter gleichzeitiger Wasserabführung von 14 g/min entgast. Dem Extruder werden kontinuierlich 250 g/min homogene Polymerlösung (Brechungsindex $n = 1,4813$ bei 50°C) mit der Zusammensetzung 12% Cellulose und 88% Aminoxid-Hydrat (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 1,05) entnommen.

Vergleichsbeispiel 1

Es werden wie in Beispiel 7 in einem Laborkneteter mit Austragsschnecke 888 g Aminoxid-Hydrat-Schmelze (Molverhältnis NMMNO : H₂O = 1 : 0,9; Brechungsindex bei 50°C $n = 1,4788$) mit 85°C vorgelegt. Anstelle der vorbehandelten Cellulose werden 167 g Fichtesulfitblatzzellstoff (α -Cellulosegehalt 96,5%, Cuoxam-DP 630) eingetragen, der in einem beheizbaren Turbolöser in Wasser im Flottenverhältnis 1 : 15 aufgeschlagen und dann auf einen Wassergehalt von 40% entwässert worden war. Das Gemisch wurde unter Vakuum von 20 mBar gerührt. Es zeigte folgendes Aussehen nach

- 1 Stunde : Wesentliche Anteile sind angequollen;
- 6 Stunden: Wesentliche Anteile sind gelöst;
- 12 Stunden: Vereinzelte ungelöste Faserreste.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ebenso wie in Vergleichsbeispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde der Zellstoff nicht aufgeschlagen, sondern einer Feinstmahlung in einer Conduxmühle unterzogen und trocken der NMMNO-Monohydrat-Schmelze zugesetzt. Das Aussehen der Mischung beim Rühren unter Vakuum von 20 mBar war nach

- 1 Stunde : Geringe Anteile sind angequollen;
- 6 Stunden: Wesentliche Anteile sind gequollen, geringe Anteile gelöst;
- 12 Stunden: Erhebliche Anteile sind noch ungelöst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Celluloselösung, die N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt,
 - b) die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abtrennt, und
 - c) die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze mit einem Molverhältnis N-Methylmorpholin-N-oxid zu Wasser in dem Bereich von 1 : < 1,2 bis 1 : > 0,8 einträgt und bis zum vollständigen Lösen schert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe c) ein durch Konzentrierung des bei der Verspinnung der Celluloselösung angefallenen Spinnbades erhaltenes Konzentrat einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat auf wenigstens 86,7 Masse-% N-Methylmorpholin-N-oxid konzentriert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufe c) bei einer Temperatur in dem Bereich von 72 bis 95°C durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulosesuspension während des Lösevorgangs unter Vakuum entgast.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einer Temperatur in dem Bereich von 30 bis 60°C durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1 : 3 bis 1 : 30 durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einem pH-Wert in dem Bereich von 4,5 bis 8 durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose vor der enzymatischen Vorbehandlung unter Scherung in Wasser aufschlägt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach Ergänzung der des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurückführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -